云 南 植 物 研 究 1987；9（4）：489—494
Acta Botanica Yunnanica

A、B环羟基和吡啶的溶剂效应对甾体皂甙元19-甲基化学位移的影响

杨仁洲*　王德祖　付　坚

（中国科学院昆明植物研究所，昆明）

摘要　我们在对十多个A、B环上有羟基取代的甾体皂甙元^{1}H NMR谱研究时发现，△^{5}-系列的甾体皂甙元1β-OH对19-Me的吡啶溶剂位移为0.30ppm，5β-系列的甾体皂甙元其1β、5β、6β-OH对19-Me的吡啶溶剂位移大约各自为0.15ppm，与不具有1β、5β或6β-OH的甙元相比较，其19-Me的化学位移（吡啶为溶剂）随1β、5β和6β-OH取代数目的增加而向低场位移约0.3、0.6和0.9ppm，并具有可加和性。

关键词　甾体皂甙元；吡啶溶剂效应；19-Me化学位移。

应用^{1}H NMR谱研究有机化合物的结构时，使用溶剂不同，质子的化学位移也不相同，特别是溶剂为氘代苯或氘代吡啶时，影响尤为显著。例如，P. V. Demrco等[1]曾对羟基取代的5α-androstane衍生物的18-和19-Me在苯和氯仿中的化学位移的变化（$\triangle=\delta_{CDCl_3}-\delta_{C_6D_6}$）进行研究，指出与甲基有1，3—双竖键关系的羟基可引起△～-0.1 ppm，此△值称为苯的溶剂位移。S. Ricca等[2]也曾对吡啶的溶剂位移作了一些研究。1982年K. Tori等[3]报道7个5β-系列的甾体皂甙元及其乙酰化物在氯仿和吡啶中测试的结果，总结了21-及27-Me（α-和β-构型）的化学位移值与溶剂的关系，研究结果还表明1β-OH引起对19-Me的吡啶溶剂位移大约是-0.16—-0.21 ppm，而2，3，4位上的羟基的影响可忽略。

我们在对滇吉祥草（*Reineckia yunnanensis* W. W. Smith）1）和心不甘（*Tupistra aurantiaca* Wall et Backer）[4—7]的甾体皂甙元的研究中发现△^{5}-系列的甾体皂甙元其1β-OH存在与否在以氯仿为溶剂测试时对19-Me的化学位移几乎没有影响，但在以吡啶为溶剂时1β-OH的存在使19-Me的化学位移向低场移动0.29 ppm（表1，$\triangle\delta_{n-1}$栏括号内一项），吡啶溶剂位移（$\triangle=\delta_{py}-\delta_{cf}$）为+0.30 ppm（表1）。而在1β-OH被乙酰化后，可使19-Me化学位移值（in $CDCl_3$）增加约0.1 ppm。

然而值得注意的是5β-系列的甾体皂甙元不论是以氯仿或是以吡啶为溶剂时，其A、B环上的1β-、5β-和6β-OH的存在对19-Me的化学位均有明显影响，且尤以吡啶为著。

1986-06-05收稿

* 现已调中国科学院华南植物研究所

1）滇吉祥草皂甙元（周俊：药学学报，1964；11:407）经周俊、杨仁洲鉴定为rhodeasapogenin。

化合物（6）与（7）均不具有上述位置和构型的羟基，它们的19-Me的δ值分别为0.98（6），1.03（7）（in $CDCl_3$）和1.01（6）、1.03（7）（in C_5D_5N），即不论是以氯仿或以吡啶为溶剂，两者差别仅0.02—0.05 ppm，表明2，3，4位上的OH无论是以氯仿或以吡啶为溶剂对19-Me化学位移值的影响甚小，甚至可以忽略。比较化合物（6）与（8），在以氯仿为溶剂时1β-OH的存在使19-Me δ值低移0.15 ppm，而以吡啶为溶剂时δ值低移达0.33 ppm。化合物（9）、（10）、（10_a）、（11）和（12）在A、B环结构上的共同点是具有1β、5β-OH，它们的19-Me化学位移值约1.60 ppm（in C_5D_5N）和1.27—1.30 ppm（in $CDCl_3$），与化合物（6）相比较大约分别增加0.60 ppm（in C_5D_5N）和0.30 ppm（in $CDCl_3$）。化合物（13）具有1β、3β、5β和6β-4个OH，与（6）相比较，其19-Me的δ值移至1.90 ppm（in C_5D_5N）即低移达0.89 ppm（由于样品在$CDCl_3$中的溶解度太低，未能测相应的谱图）。

从上述5β-系列的甾体皂甙元结构中1β、5β、6β-OH对19-Me化学位移的影响分析中可以看到甙元中1β-OH，1β、5β-OH，1β、5β、6β-OH的存在使19-Me的化学位移比不具有这些位置和构型的皂甙元（6）、（7）的19-Me的化学位移大致分别增0.3，0.6和0.9 ppm，即1β、5β、6β-OH分别使之低移约0.3ppm（in C_5D_5N），而它们所引起的吡啶溶剂位移则大约是0.15 ppm（表2）。

(B)

化合物（编号）			R^1	R^2	R^3	R^4	R^5
yamogenin	(1)		H	β-OH	CH_3	H	
		a		β-OAc			
3-epiruscogenin	(2)		OH	α-OH	H	CH_3	
		a	OAc	α-OAc			
3-epi-neoruscogenin	(3)		OH	α-OH	$=CH_2$		
		a	OAc	α-OAc			
tupisgenin	(4)		OH	α-OH	(B)		H
		a	OAc	α-OAc			Ac
aurantigenin	(5)		OH	α-OH	OH	CH_3	
		a	OAc	α-OAc	OAc	CH_3	

化合物（编号）			R^1	R^2	R	R	R	R^6	R^7	R^8
sarsasapogenin	(6)		H	H	OH	H	H	H	CH_3	H
		a			OAc					
diotigenin	(7)		H	OH	α-OH	β-OH	H	H	CH_3	H
		a		OAc	α-OAc	β-OAc				
rhodeasapogenin	(8)		OH	H	OH	H	H	H	CH_3	H
		a	OAc		OAc					
ranmogenin A	(9)		OH	H	OH	β-OH	OH	H		$=CH_2$
		a	OAc		OAc	β-OAc	OH			
			OH	H	OH	α-HO	OH	H		
ranmogenin B	(10)	a	OH		OAc	α-OAc	OH			$=CH_2$
		b	OAc		OAc	α-OAc	OH			
ranmogenin D	(11)		OH	H	OH	α-OH	OH	H	CH_3	H
		a	OAc		OAc	α-OAc	OH			
$\Delta^{25(27)}$-pentrogenin	(12)		OH	OH	OH	β-OH	OH	H		$=CH_2$
		a	OAc	OA	OAc	β-OAc	OH			
ranmogenin C	(13)		OH	H	OH	H	OH	OH		$=CH_2$

表1 △[5]-系列甾体皂甙元19-Me的吡啶溶剂效应

Table 1 The solvent effect of d_5- pyridin in ^{1}H NMR on 19-Me of Δ^5- series steroidal sapogenins

化合物	δ_{CH_3} in $CDCl_3$ (C_5D_5N)				19-Me	
	18	19	21	27	$\Delta\delta_{py-cf}$	$\Delta\delta_{n-1}$
1	0.79(0.86)	1.03(1.05)	1.01(1.17)	1.08(1.08)	+0.02	
1 a	0.79(0.85)	1.04(0.98)	1.01(1.17)	1.08(1.09)	-0.06	
2	0.79(0.86)	1.04(1.34)	0.97(1.17)	0.77(0.70)	+0.30	+0.01(+0.29)
2 a	0.79	1.13	0.97	0.80		+0.09
3	0.80(0.93)	1.03(1.34)	0.97(1.05)	△	+0.31	0 (+0.29)
3 a	0.79	1.13	0.96	△		+0.09
4	0.81(0.91)	1.04(1.34)	0.99(1.06)	1.16(1.34)	+0.30	+0.01(+0.29)
4 a	0.78	1.13	0.97	1.17		+0.09
5	0.81(0.95)	1.04(1.34)	0.99(1.14)	1.12(1.23)	+0.30	+0.01(+0.29)
5 a	0.80	1.13	0.97	1.38		+0.09

表2 5β-系列甾体皂甙元19-Me的吡啶溶剂效应*

Table 2 The solvent effet of d_5- pyridin in ^{1}H NMR on 19-Me of 5β- series steroidal sapogenins

化合物 编号	δ_{CH_3} in $CDCl_3$ (C_5D_5N)				19-Me	
	18	19	21	27	△	$\Delta\delta_{n-6}$
6	0.77(0.85)	0.98(1.01)	0.99(1.15)	1.08(1.08)	+0.03	
a	0.77(0.80)	0.98(0.90)	0.98(1.15)	1.08(1.08)	-0.08	
7	0.76(0.83)	1.03(1.03)	0.99(1.14)	1.08(1.07)	0	+0.05(+0.02)
a	0.75(0.80)	1.05(0.96)	0.99(1.17)	1.08(1.08)	-0.09	+0.07(+0.06)
8	0.77(0.88)	1.13(1.34)	0.98(1.17)	1.06(1.08)	+0.21	+0.15(+0.33)
a	0.76(0.83)	1.02(1.02)	0.98(1.15)	1.06(1.07)	0	+0.04(+0.12)
9	0.79(0.87)	1.27(1.60)	0.95(1.10)	△	+0.33	+0.29(+0.59)
a	0.79	1.16	0.97			+0.18
	(0.87)	(1.60)	(1.10)	△		(+0.59)
10 a	0.78(0.85)	1.29(1.58)	0.96(1.09)		+0.29	+0.31(+0.68)
b	0.78(0.81)	1.10(1.25)	0.96(1.08)		+0.15	+0.12(+0.35)
11	(0.86)	(1.60)	(1.15)	(1.08)		(+0.59)
a	0.76(0.80)	1.10(1.24)	0.96(1.13)	1.07(1.08)	+0.14	+0.12(+0.34)
12	0.79(0.87)	1.30(1.64)	0.97(1.09)	△	+0.34	+0.32(+0.63)
a	0.78	1.15	0.97			+0.17
13	(0.87)	(1.90)	(1.11)	△		(+0.89)

* (6), (7) 数据引自Ref〔3〕

讨　论

在Δ^5-系列甾体皂甙元的1β-OH和5β-系列甾体皂甙元的1β、5β和6β-OH对19-Me化学位移的影响除了归因于它们与19-Me处于邻位同侧或处于1，3-双竖键的空间因素（主要表现在氯仿中测定的增量）外，在以吡啶为溶剂时还与羟基质子与吡啶氢键结合后吡啶环电流所产生的局部去屏蔽磁场密切相关。在5β-系列的皂甙元中，由于1β、5β、6β-OH与19-Me的空间距离大致相等，因此由氢键所固定的吡啶环电流所产生的去屏蔽效应引起的吡啶溶剂位移也大致相同。而2，3，4位上的OH虽然同样可与吡啶氢键结合，但由于空间距离较远因而对19-Me化学位移的影响甚微。

综上所述，我们推测凡具有类似的化学结构，即在甲基的邻位同侧有羟基取代或与甲基具有1，3-双竖键构型的羟基将有类似的效应。我们认为这种效应不仅对于甾体化合物A/B环的结合方式、A、B环上羟基取代的位置和构型，而且对某些具有类似结构的化合物的判断和解析有一定的应用价值。

实验方法

本实验的^{1}H NMR谱均在FT WH-90型仪上测定，TMS为内标准，测试温度为30°C，样品管直径3 mm，样品浓度为5—10mg/0.5ml。

参考文献

1 Demarco P V. et al. *J Org Chem* 1969; 34(10): 3205—3207
2 Kirr D N, Overton K H. Eds, "Terpenoids and steroids", Vol. 1, The chemical society Burling House, London, 1971: 269—270 Ricca, A. S: Gazzeta, 99, 1284, 1969.
3 Tori K, Nisnikawa J, Seo S, et al. *Steroids* 1982; 39 (1); 73—80
4 杨仁洲，朱小琪，寸富兰，陈昆昌. 云南植物研究 1983；5（2）：229
5 杨仁洲，陈昆昌，寸富兰，朱小琪. 云南植物研究 1984；6（2）：229
6 杨仁洲，朱小琪，寸富兰，陈昆昌. 云南植物研究 1987；9(2):217
7 杨仁洲，寸富兰，陈昆昌，朱小琪. 云南植物研究 1987；9(2):223

STUDIES ON THE 19-ME CHEMICAL SHIFT RELATIONS WITH D_5-PYRIDINE AND THE HYDROXY GROUPS IN RING A AND B OF STEROIDAL SAPOGENINS

Yang Renzhou*, Wang Dezu, Fu Jian

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming*)

Abstract On the studies of the ^{1}H NMR spectra of steroidal sapogenins which have some hydroxy groups in ring A and B, we found that 1β-OH solvent shift of d_5-pyridine on 19-Me are about 0.30 ppm, in Δ^5-series; 1β-, 5β-, and 6β-OH solvent shifts of d_5-pyridine on 19-Me are about 0.15 ppm, respectively, in 5β-series. Comparing with the sapogenins which have no OH of 1β-, 5β-, and 6β-positions, we found that the 19-Me chemical shifts (in C_5D_5N) of sapogenin-shaving 1β-OH, 1β-、5β-OH, and 1β-, 5β-, 6β-OH shift to lower field about 0.3, 0.6 and 0.9 ppm, respectively.

Key words Steroidal sapogenins; d_5-pyridine solvent effect; 19-Me chemical shifts

* Present address: South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guangzhou, China.